PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 3. LWÓW, MARZEC 1923. ROCZNIK VII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

PROF. DR. JULJAN TOKARSKI.

O FOSFORYTACH POLSKIEGO PODOLA.

Wstęp.

Powszechnie są znane i zrozumiałe powody, dla których „kwestja fosforowa“ wysunęła się w ostatnich czasach w Polsce na czoło zagadnień przemysłowo-ekonomicznych Państwa. Miarą zaś „głodu fosforowego“, żywo odczuwanego w kołach przemysłu chemicznego, była dyskusja w dniu 12. września 1922 r. we Lwowie, na posiedzeniu Związku Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego, która po znanym referacie prof. Mościckiego na temat „celowej rozbudowy przemysłu chemicznego w Polsce“, jakby odruchowo stanęła pod znakiem „fosforowym“. Spadek waluty oraz olbrzymie zapotrzebowanie — czynniki ów „głód“ wywołujące — musiały również rozwinąć inicjatywę w kierunku jego zaspokojenia — czyli przedewszystkiem w kierunku prób uniezależnienia się od importu surowca fosforowego zagranicznego. Tego rodzaju próby mają w Polsce już swoją historję. Po raz pierwszy zabrał głos w tej sprawie jeszcze w r. 1879 znany, wybitny geolog polski Fr. Bieniasz, autor I. zeszytu Atlasu geologicznego Podola,

który w osobnej rozprawie [1]) zwraca uwagę kół zainteresowanych na obecność w licznych punktach ziemi czerwieńskiej pokładów fosforonośnych. Jednakże zarówno wyniki rozbiorów chemicznych swojskich fosforytów (od 31 do 20% P_2O_5), jakie ten autor w wspomnianej pracy przytacza, jakoteż i jego końcowa uwaga, iż „byłoby do życzenia, aby ludzie, mający środki po temu, chcieli pomyśleć także o praktycznem zastosowaniu naszych galicyjskich fosforytów“, poszły w zapomnienie. Nie chcę rozstrzygać ile o tem zadecydowała „polityka ekonomiczna“, ile zaś brak zaufania do własnych skarbów. Pracę Bieniasza zignorowano, a co gorsza, o fosforytach polskiego Podola ukuto, na niczem zresztą nieopartą, legendę, iż są one bezwartościowe. Bliższą uwagę poświęciła tym surowcom dopiero austryjacka Centrala Odbudowy Kraju w r. 1917, w chwili zupełnego odcięcia od rynków światowych. Wypadki polityczne nie pozwoliły państwu austryjackiemu zbyt długo zajmować się pokładami fosforowymi b. Galicji, a inicjatywa w tym kierunku przeszła z rokiem 1918 na Państwo Polskie. O fosforyty wschodniej Małopolski upomniał się Sejm Ustawodawczy Rzeczypospolitej, przekazawszy sprawę oceny ich wartości Państwowemu Instytutowi Geologicznemu w Warszawie. W badaniach wszczętych przez tę Instytucję brałem czynny udział, a zajmując się niezależnie od tego od kilku lat problemem fosforowym w Polsce, gdy rozporządzam już dzisiaj pewnemi danemi, zebranemi zarówno w polu jakoteż w pracowni, poczuwam się do obowiązku podania ich co rychlej do wiadomości kół zainteresowanych.

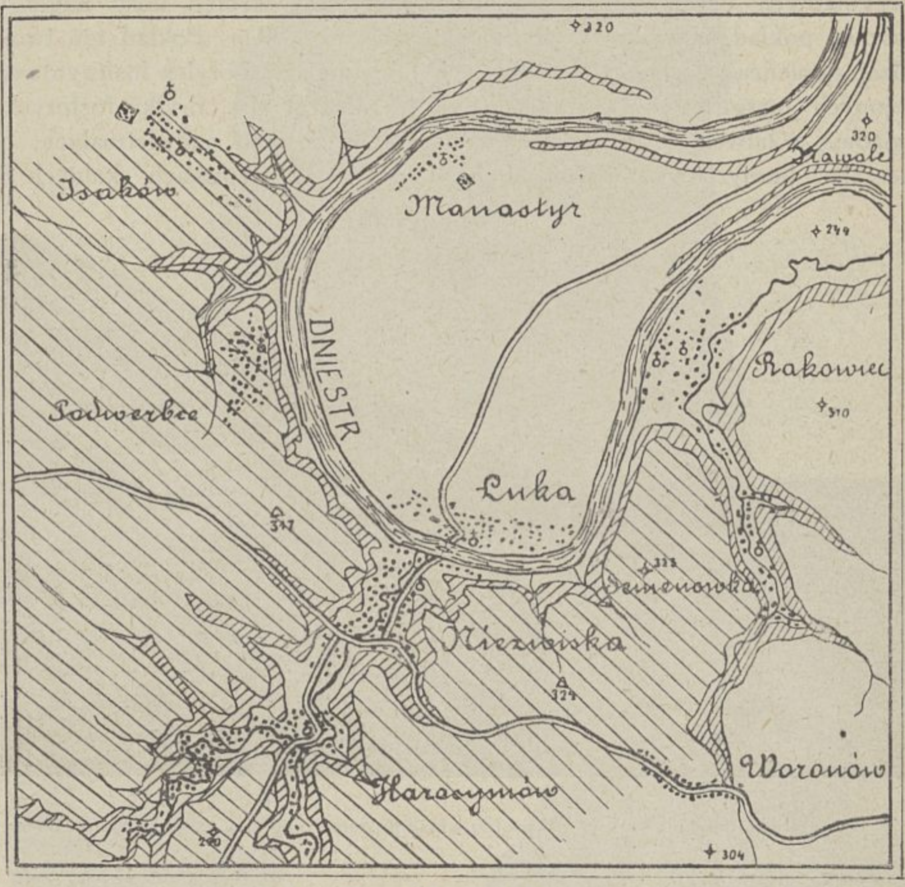
Część geologiczna.

Jedną z składowych części stratygraficznych polskiego Podola jest ogniwo cenomańskie, które występuje tu na znacznych przestrzeniach, niezgodnie na warstwach starszych sylurskich, dewońskich lub też jurajskich, w postaci osadów wielkiej transgresji morskiej minionej epoki geologicznej. W skład tego ogniwa wchodzą materjały pod względem petrograficznym mało zróżnicowane w postaci piasków, piaskowców lub też margli piaszczystych, zazwyczaj o nieznacznej miąższości. Utwory te okazują na wzór wszystkich pokładów Podola „spokojną“ tektonikę, t. z. leżą poziomo, zdradzając tylko tu i ówdzie, nieuchwytne zresztą dla oka niewyszkolonego, odstępstwa od tego kierunku. U spągu wyżej wspomnianych warstw cenomańskich występują w licznych punktach złoża fosforytowe w postaci gniazd o różnej rozpiętości, zawsze o nieznacznej miąższości. Bieniasz wymienia w wspomnianej wyżej pracy następujące miejscowości, w których warstwa fosforonośna występuje w miąższości godnej uwagi, w odkrywkach na powierzchni: Bukówna

[1]) Fr. Bieniasz: Fosforyty galicyjskie, Sprawozdania Komisji fizjograficznej, Kraków 1879, T. XIII, str. 235. (Przypominając tę pracę, prostuję tem samem twierdzenie, wypowiedziane w „wywiadzie“ dziennika „Rzeczypospolita“, Nr. 225 ex 1922, jakobym ja był „odkrywcą“ pokładów fosforonośnych Podola).

nad Dniestrem, Dolina wieś, Podwerbce, Łuka-Uniż, Kunisowce, Niezwiska-Harasymów, Horodenka, Przewłoka. Ze wszystkich tych miejscowości zasługują jednakże na szczególną uwagę Niezwiska nad Dniestrem, gdzie wspomniana warstwa tworzy wielką ławicę, umożliwiającą od dawna kalkulację na temat rentowności eksploatacji surowca fosforowego.

Warstwą fosforytową tej miejscowości zajmę się dlatego poniżej szczegółowo.



Plan sytuacyjny terenu fosforonośnego Niezwisk i okolicy w skali około 1 : 75,000. Powierzchnia kreskowana ukośna w lewo — odkrywki cenomanu, kreskowana w prawo — cenoman nakryty.

Budowa geologiczna Niezwisk i okolicy najbliższej została już dawno przez różnych autorów prac geologicznych ustalona. Spąg formacji tu występujących tworzy czerwony piaskowiec dewoński, znany pod nazwą kamienia trembowelskiego, który odsłania się nad Dniestrem i na krótkiej przestrzeni w jarach potoków prawobocznych tej rzeki, sięgając mniej więcej do wyso-

kości 40 *m* nad jej poziom. Nad tym piaskowcem leży jasno-żółty pokład zwięzłych wapieni jurajskich, miąższości kilkumetrowej, widoczny prawie na całym obszarze Niezwisk w jarach potoków. Ten pokład przechodzi w stropie w utwór cenomański, zbudowany zrazu z warstewki piaskowcowej, następnie z zielonawych piasków glaukonitowych, nad którymi zjawia się kilkumetrowy pokład marglisto-piaszczystego wapienia okruchowego. U spągu tego wapienia występują zrazu sporadycznie jako wtrącenia, właściwe fosforyty w postaci nieregularnych bryłek. Bryłki te akkumulują się wkrótce dość nagle we właściwy pokład fosforytowy, średniej miąższości 0,50 *m*. Pokład ten tworzy rodzaj zlepieńca, złożonego z większych lub mniejszych bryłek fosforytowych, spojonych marglistym wapieniem (fig. 1, p. tabl. I.). Bryłki fosforytowe wypadają z łatwością ze spoiwa, zwłaszcza w partjach nadwietrzałych, dostarczając licznych wypreparowanych otoczaków w usypiskach skalnych po-



Fig. 2. Niezwiska, jar koło cerkwi. W profilu widać poziomo biegnącą warstwę fosforonośną.

toków. Ilościowy stosunek właściwych fosforytów do spoiwa okazał się przeciętnie jak 1 : 1, po przyjęciu średniej miąższości warstwy 0,50 *m*. Warstwa ta nie tworzy, zdaje się, tutaj jednolitego pokładu, lecz szereg większych lub mniejszych gniazd, które przechodzą wzajemnie w siebie. Największa jej miąższość wynosi w Niezwiskach (w jarze koło cerkwi) 0,60 *cm*, najmniejsza koło Rakowca i Isakowa zaledwie kilkanaście *cm*.

Nad warstwą fosforytową leży pokład piaszczystego wapienia, o znacznej zwięzłości, wyróżniający się wyraźnie w profilach prawie wszystkich jarów dzięki większej zwięzłości w porównaniu z warstwami przyległemi (fig. 2),

TABLICA I.



Fig. 1. „Zlepieniec" fosforonośny z Niezwisk. Na tle piaszczystego marglu widać bryłki fosforytowe. Zmniejszenie około czterokrotne.



Fig. 3. Gąbka sfosforytyzowana z Niezwisk, dwukrotnie zmniejszona.



Fig. 4. Kręg sfosforytyzowany z Niezwisk, około czterokrotnie pomniejszony.

TABLICA II.



Fig. 5. Fosforyt z Niezwisk, światło zwykłe, pow. około 30-krotne. Plamy ciemne — bituminy, brunatne — substancja fosforowa, jaśniejsze — kwarzec zatokowy (autogeniczny) oraz granitowy.

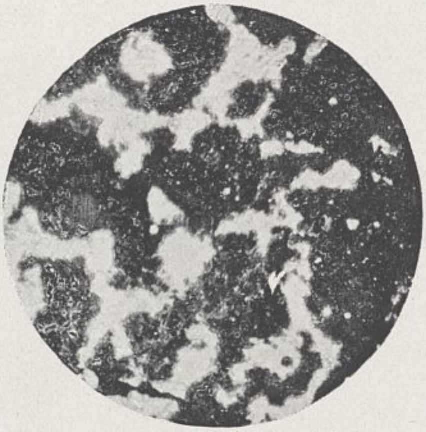


Fig. 6. Fosforyt z Niezwisk, światło spolaryzowane. Nikole skrzyżowane. Na tle słabo dwójłomnej masy fosforytowej widać białe żyłki kalcytowe. Pow. około 30-krotne.

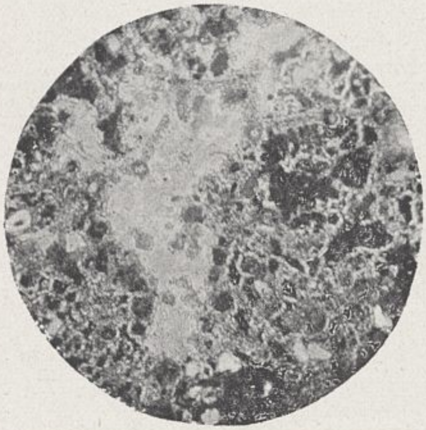


Fig. 7 Fosforyt (jak na fig, 5.) w świetle spolaryzowanem. Nikole skrzyżowane.

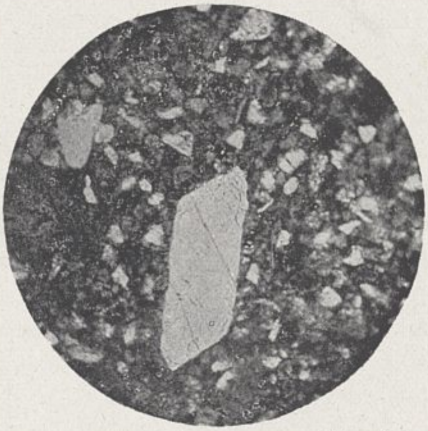


Fig. 8. Spoiwo fosforytowe z Niezwisk, światło zwykłe, pow. około 30-krotne, w środku pola widzenia kwarzec autogeniczny.

w którym występują również sporadycznie bryłki fosforytowe. Utwór cenomański przechodzi w stropie w białą kredę z krzemieniami (turon), wreszcie w pokłady trzeciorzędu i gliny. Wśród warstw trzeciorzędowych godne są wymienienia liczne wtrącenia gipsu, nieraz „alabastrowej" piękności.

Część mineralogiczno-petrograficzna.

Wyżej wspomniane bryłki fosforytowe warstwy cenomańskiej Podola, w szczególności występujące w profilu niezwiskim, były już niejednokrotnie szczegółowo badane pod względem przedewszystkiem paleontologicznym [1]. Okazało się bowiem już po pierwszem ich odkryciu, iż przedstawiają one niewyczerpany materjał skamieniałego świata organicznego, który dopiero wtórnie przybrał formę chemicznie fosforytową, nie tracąc śladów pierwotnej struktury. Dzięki tej okoliczności udało się wykazać, iż fosforyty są resztkami bogatej fauny morza cenomańskiego, wśród której wybitną rolę odgrywają różne formy przedewszystkiem gąbek, dalej szkielety i zęby ryb oraz nieokreślone bliżej twory nieregularne (koprolity?). W literaturze paleontologicznej znajdujemy dokładne opisy tych form, jednakże poza krótką wzmianką Dunikowskiego [2]), brak w niej ścisłych danych, dotyczących samego procesu metamorfozy organizmów w fosforyty. W tej mierze pragnąłbym dorzucić garść szczegołów, zaobserwowanych w preparatach mikroskopowych omawianych fosforytów. Bryłki surowca z Niezwisk są różnej wielkości. Znajdujemy tu formy od 15 *cm* wielkości do minimalnych okruchów — formy nieregularne, konserwujące doskonale pierwotny kształt organizmów, barwy brunatnej, o teksturze zbitej (fig. 3, 4, p. tabl. I.). Pod mikroskopem, w cienkich szlifach, zdradzają fosforyty charakterystyczną budowę (fig. 5, p. tabl. II). Widać tu przedewszystkiem substancję żółto-brunatną (właściwą fosforytową), jednorodną, wijącą się w polu widzenia w postaci nieregularnych linji, odtwarzających przekroje organizmów (gąbek). Miejsca wolne od tej substancji są wypełnione najczęściej krzemionką, ongiś bezpostaciową, dziś skrystalizowaną w formach kwarcu. Kwarzec ten występuje tu w postaciach charakterystycznych, tworząc wewnętrzne odlewy np. kanałów osiowych gąbek, jamy ciała i t. p. pierwotnych jamistości. Na podstawie obserwacyj, dokonanych na większej ilości preparatów, dało się skonstatować, iż ilość owego wtórnego kwarcu jest zmienna. Nawet w jednym szlifie są partje, w których kwarzec występuje we większej ilości ziaren nieregularnych obok takich, które są wolne od tego składnika nieraz na większych przestrzeniach. Cechą charakterystyczną tego składnika fosforytów jest jeszcze to, iż niektóre jego partje

---

[1]) Dunikowski, O gąbkach cenomańskich z warstwy fosforytowej Podola galicyjskiego, Kraków, 1888, str. 5. Bujalski, Kilka uwag o ławicy gąbkowej w Niezwiskach, Kosmos, XLIII—XLIV, 1918/19, str. 212.

[2]) l. c. str. 5.

okazują wędrujące znikanie światła. Zdaje się, iż w takich miejscach zostały zakonserwowane napięcia, które powstały w pierwotnej koloidalnej krzemionce. Obok wyżej wymienionego kwarcu spotykamy sporadycznie w szlifach fosforytowych i formy ostrokrawędziste, granitowe, tego minerału, które okazują wszelkie cechy tworów ogniowego pochodzenia. Niektóre z ziaren tego gatunku kwarcu okazują mnóstwo wrostków, niekiedy zawierających charakterystyczne libelki, zdradzające żywe ruchy brownowskie. Pochodzenie obu gatunków kwarcu w naszych fosforytach jest odmienne. Pierwszy jest niewątpliwie tworem autogenicznym. Badania paleontologiczne wykazały, iż większość znaczna fosforytów podolskich stanowi resztki zmienionych substancjonalnie szkieletów gąbek z grupy Hexactinellidae, które pierwotnie miały ustrój krzemionkowy. Metamorfoza fosforowa spowodowała przedewszystkiem usunięcie krzemionki szkieletowej pierwotnej, wypierając ją z igieł i t. p. części składowych. Wyparta krzemionka drogą dyfuzji dostała się do miejsc wolnych w kanałach i tu z biegiem czasu przemieniła się w wyżej opisane, rozstrzępione kryształy kwarcu. Kwarzec granitowy jest składnikiem w gąbkach obcym, przypadkowym czyli allogenicznym. Na niektórych jego okruchach widać wyraźnie regenerację, spowodowaną osadzaniem się krzemionki szkieletowej. Regeneracja ta doprowadza tu i ówdzie do powstawania drobniutkich sześcioboków, form charakterystycznych dla przekrojów swobodnie krystalizującego kwarcu. Nie cała krzemionka pierwotnego szkieletu skrystalizowała wtórnie. Jamistości gąbek są również wypełnione dość często substancją izotropową, o niskich spółczynnikach załamania. Substancja ta jest bezpostaciową krzemionką.

Morozewicz[1]), uzupełniając moje sprawozdanie, przesłane w swoim czasie Państwowemu Instytutowi Geologicznemu w Warszawie „własnemi spostrzeżeniami natury mineralogiczno-petrograficznej“, stwierdził również w gąbkach obecność kwarcu, jednakowoż wyłącznie w postaci dość licznych ziaren i okruchów kanciastych kwarcu granitowego, pochodzenia przypadkowego, obcego, zatem allogenicznego. Rozmieszczenie owych ziaren kwarcu pochodzenia autogenicznego i allogenicznego w naszych fosforytach jest rozmaite. Niektóre preparaty okazują minimalną ilość, inne stosunkowo znaczną. Wpłynie to, jak zobaczymy niżej, na wyniki rozbiorów chemicznych w liczbach, oznaczających procent krzemionki.

Prócz kwarcu można stwierdzić obecność w fosforytach innych jeszcze minerałów. Charakterystycznym składnikiem okazuje się tu glaukonit, prawie zawsze obecny w zmiennych ilościach, tworząc ziarna albo ostro odgraniczające się od otoczenia lub też w niem rozpływające się. Być może, iż

[1]) Posiedzenia naukowe P. I. G. Nr. 3. 1922, P. z d. 4 kwietnia 1922 str. 10. (Sprawozdanie moje, streszczone w tem miejscu przez dyr. Morozewicza, zawierało wyłącznie dane ogólne, odnoszące się do jakości oraz ilości zasobów fosforytów na Podolu jako surowców. Dokładne opracowanie materjału zastrzegłem sobie na czas późniejszy).

niektóre z nich powstały w organizmach, inne dostały się tam wtórnie. Z innych minerałów wymienić należy bardzo rzadkie okruchy skalenia (mikroklinu), jakiegoś amfibolu, przypominającego strukturą hornblendę włóknistą, muskowit i strzępki chlorytu. Prócz tego znaleziono dwa okruchy jakiegoś silnie dwójłomnego minerału, o wybitnym reliefie, bezbarwnego, który nie dał się bliżej oznaczyć.

Ważnym składnikiem fosforytów jest kalcyt. Występuje on w każdym szlifie, jakkolwiek w zmiennych ilościach. Formy jego występowania są dwojakie. Tworzy on albo składnik obcy na wzór ziaren kwarcu granitowego, i wówczas przybiera kształty drobnych organizmów, najczęściej otwornic, lub też tworzy wsiąki, żyłkami rozsiane w masie fosforytu właściwego (fig. 6. p. tabl. II.). W ostatnim wypadku jest łatwo poznawalny po swojej wysokiej dwójłomności, romboedrycznych spękaniach i zrostach bliźniaczych, jak wiadomo, bardzo charakterystycznych. Nie jest w tej ostatniej formie czynnikiem metamorfizującym pierwotne szkielety gąbek. Wynika to z jego stosunku do masy fosforytowej. Dostał się do fosforytów prawdopodobnie już po dokonaniu głównej metamorfozy „fosforowej“, wypełniając pozostałe jeszcze wolne przestrzenie w organizmach. Wypada zaznaczyć, iż dyr. Morozewicz nie znalazł w gąbkach substancji kalcytowej, podkreślając to jako rzecz „ciekawą“. Zdaje się jednakże, iż substancja ta jest jednym z głównych składników każdego okazu fosforytowego, ukrywa się jednakże w niektórych gąbkach (zwłaszcza niezwiskich) tak, iż jej mikroskopowo stwierdzić niekiedy niepodobna. Na jej obecność wskazuje atoli reakcja każdego fosforytu z kwasem solnym oraz wyniki rozbiorów chemicznych.

Substancja fosforowa jest przyprószona lokalnie dość silnie gruzełkami bitumicznymi, barwy czarnej, które lokalnie zaciemniają nawet dość cienkie szlify. Bituminy owe zajmują głównie wewnętrzne partje żyłek fosforowych — zewnętrzne są najczęściej od niej wolne. Stąd pochodzi, iż w świetle spolaryzowanem tylko te, wolne od bituminów, brzeżne części właściwej substancji fosforowej okazują wyraźną reakcję ciała anizotropowego (fig. 7, p. tabl. II.). Używając silnego powiększenia oraz bardzo cienkich szlifów można atoli skonstatować, iż substancja fosforowa jest w całości skrystalizowana. Zaznaczają się jednakże i tu różnice indywidualne n. p. gąbek. Jedne okazują wyraźnie sferolitycznie rozmieszczone włókna anizotropowe w całej masie, inne są zdecydowanie krystaliczne w partjach brzeżnych (ściany kanałów), natomiast wewnątrz załamują słabiej podwójnie.

Na niektórych okazach gąbek skonstatowałem ponadto już makroskopowo obecność pirytu w drobnych ziarnach.

Powyższe badania mikroskopowe stwierdzają zatem obecność w ławicy gąbkowej Niezwisk i przyległej okolicy „typowych fosforytów“, t. z. mineralogicznie rzecz biorąc, materjału, który obok przeważającego procentu

fosforanu wapniowego w swym składzie okazuje znaczne domieszki ciał obcych, szczególnie węglanu wapniowego [1]).

Odmienną budowę okazuje spoiwo, zlepiające fosforyty.

Jest to skała, której głównym składnikiem jest miał wapienny, krystaliczny, składający się z mnóstwa skorupek drobnych organizmów (otwornic) oraz bliżej nieokreślonych form. Obok tego składnika występuje tu w poważnej ilości kwarzec, podobnie jak w gąbkach w dwojakich formach: autogenicznych i allogenicznych. Pierwsze są sporadyczne, ostrokrawędziste, pelitowej wielkości, o kształcie zatokowym. Należą do wsiąków powstałych z krzemionki wypartej z gąbek. Twierdzenie to popiera fakt, iż w partjach szlifów leżących bliżej właściwego fosforytu ilość tego kwarcu jest większa. Część krzemionki występuje tu również w formie bezpostaciowej. Kwarzec autogeniczny, osadzając się niekiedy na centrach granitowego, regeneruje ziarna jego do form idjomorficznych (fig. 8, p. tabl. II.). Kwarzec ostrokrawędzisty, granitowy jest tu pospolity, rzadziej występuje w formach zaokrąglonych (zazwyczaj większych). Dość licznie występuje w spoiwie fosforytowym glaukonit, rzadziej skaleń (mikroklin) oraz wsiąki limonitowe. Substancja bitumiczna i tu obecna, wypełnia ziarna glaukonitowe. Wśród tych składników można zauważyć partje żółto-brunatne, przypominające barwą substancję fosforową. Są to okruchy fosforytów zazwyczaj bardzo słabo polaryzujące światło, nieokazujące struktury organicznej. Na podstawie powyższych danych mikroskopowych należy określić spoiwo fosforytowe jako piaszczysty margiel, jakkolwiek właściwej substancji ilastej, jak to okazała analiza chemiczna, nie zawiera ta skała w większej ilości.

Wartość i zasoby surowca fosforowego.

W celu zbadania jakości surowca wykonano szereg analiz zarówno właściwych fosforytów jakoteż spoiwa marglistego. Okazało się już przy pierwszych oznaczeniach ilościowych różnych próbek fosforytów, iż skład chemiczny jest tu zmienny. Do takiego wniosku uprawniały zresztą uprzednie badania mikroskopowe. Fosforyty, jak to zaznaczyłem w części poprzedniej, składają się głównie z gąbek, których tekstura jest rozmaita, zależna od gatunku. Stosunek objętości jamistości ciała wypełnionych obcemi materjałami do szkieletu sfosforyzowanego jest od gąbki do gąbki różny. Niepodobna też wybrać do analizy wyłącznie „właściwej“ substancji fosforowej. Wynikają ztąd wahania w składnikach oznaczonych ilościowo. W „Sprawozdaniach“ przesłanych do P. I. Geologicznego w r. 1921, podałem ilość bezwodnika

[1]) vide: J. Samojloff, Phosphorite, Handbuch der Mineralchemie, T, III, 3, 1914, str. 352 (Dyr. Morozewicz jest zdania, iż minerał ten „mineralogicznie rzeczy biorąc jest mało podobny do właściwego fosforytu, będącego jak wiadomo minerałem krystalicznym, o budowie promienisto-kulistej, bezwodnym“ (l. c. str. 10). Byłoby to zgodne z definicją Wernera, jednakże od tego czasu pojęcie „fosforytu“ znacznie zostało rozszerzone).

kwasu fosforowego dla gąbek z Niezwisk 22,2%, z Horodenki 20,8%, z Buczacza 20,3%. Analizy te były wykonane dla celów „technicznych". W tym celu wybrano gąbki w ilości kilku kilogramów ze spoiwa i nieoczyszczając ich zbytnio od tegoż, poddano analizie. Przy staranniejszem atoli oczyszczaniu (drogą szlamowania) takiej samej ilości próbek czystych fosforytów okazało się, iż zawartość bezwodnika fosforowego podniosła się do 26%. Liczbę tę uważam też za maksymalną, jaką można wydobyć przy starannem, technicznem, wybieraniu materjału dla celów fabrykacji sztucznych nawozów. Możnaby ją podnieść chyba drogą granulacji gąbek, zapomocą mielenia do wielkości drobnych ziaren i następnego szlamowania. Jako przykład budowy chemicznej gąbek z Niezwisk podaję niżej analizę, wykonaną na okazie o teksturze możliwie zbitej (stwierdzonej mikroskopowo):

	Procent wag.
P_2O_5	30,47
CaO	51,11
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	2,23
SiO_2	3,13
strata przez żarzenie	12,34
suma	99,29%

Prócz tego stwierdzono obecność w fosforytach nieznacznego procentu fluoru, siarki i t. p.

Okaz ten wykazał wśród kilkunastu analiz najwyższą ilość kwasu fosforowego, która odpowiadałaby zawartości 66,51% trójfosforanu wapniowego $Ca_3(PO_4)_2$. Pozatem znalazłem wahania w zawartości kwasu fosforowego w granicach od 25—30%. Waha się również wskutek tych samych przyczyn i zawartość innych składników fosforytów. I tak: krzemionki w granicach (okrągło) 3—9%, żelaza i glinki od 1—2%, węglanu wapniowego od 27—33%. Analizy fosforytów z Niezwisk, wykonane przez p. Jakóba w Dublanach, okazały zawartość bezwodnika fosforowego 28,82—28,56%, tlenku wapnia 51,90—52,25%, glinki i żelaza 0,72—0,60%, krzemionki 3,10%, bezwodnika węglowego 6,7%. Dr. Jacek[1]) wykazuje w konkrecjach niezwiskich 28.07, 28.18% P_2O_5, horodeńskich 28.43, 28.33%, buczackich 11.10, 11.18%. Wśród starszych analiz, wspomnę o wykonanej na życzenie Dunikowskiego[2]) analizie przez Pawlewskiego (1888 r.), która wykazuje zawartość kwasu fosforowego 32,64% oraz analizę fosforytu z Łuki wykonaną przez Wąsowicza (1881 r.), wykazującą 69,67% trójfosforanu wapniowego[3]).

Spoiwo fosforytowe zawiera również pewien procent kwasu fosforowego. I tak piaszczysty margiel z Niezwisk 2, 4%, z Buczacza 4,8%, z Horodenki 3,10%. I tutaj liczby te są zmienne. Dr. Jacek znajduje w lepiszczu niezwiskim 1,10%,

[1]) Posiedzenia naukowe P. I. G. (pos. z dnia 19 grudnia 1922) Nr. 4, str. 17.

[2]) Dunikowski l. c. str. 6.

[3]) Kosmos, VI, 1881, str. 204.

horodeńskim 2,35%, buczackim 11.40, 11.30%. Autor ten zwraca również uwagę na zmienność składu chemicznego fosforytów, zależną od stopnia zwietrzenia (np. Buczacz). Zmienność ta jednakże, zdaniem jego, dotyczy stosunku zawartości tego składnika w konkrecjach i lepiszczu, natomiast ilość kwasu fosforowego w całej skale jest w przybliżeniu stała i wynosi 10—11%, przyczem owa średnia zawartość cechuje wszystkie próbki, bez względu na miejscowość. Zatem gąbki naszego Podola zawierają trójfosforanu wapniowego 61—62% gdy cała warstwa fosforytowa tylko 24—25% tego związku. Dr. Jacek przypomina, iż fosforyty Florydy zawierają 75% trójfosforanu wapniowego, algierskie 56% (oczywiście niektóre). Dyr. Morozewicz (l. c.) porównywa nasze pokłady fosforonośne z analogicznymi, dzisiaj na szeroką skalę eksploatowanymi utworami w Belgji, które zwiedził osobiście w r. 1922, mianowicie w okolicach St. Symphronien (w pobliżu Mons). Margle fosforonośne tej okolicy tworzą pokład 10—15 *m* gruby i zawierają, według rozbiorów Dra Jacka 11,2% P_2O_5, co odpowiada 27% trójfosforanu wapniowego. Są one zatem bogatsze od pokładów Podola o przeszło jeden %, ustępują im jednakże, jak to niżej zobaczymy, pod względem swego zasiągu czyli ilości.

Powyższe liczby świadczą zatem, iż nasze fosforyty zawierają więcej niż średni procent cennego materjału jakim jest fosfor. Sprawę tę uważam za ostatecznie ściśle ustaloną.

Jak zaznaczono na załączonym szkicu sytuacyjnym Niezwisk (p. str. 59) występuje w tej okolicy utwór cenomański na znacznych przestrzeniach, nakrywając teren o powierzchni około 40 km^2 (teren zakreślony kreskami). Warstwa fosforytowa wychodzi na powierzchnię we wszystkich prawie jarach, przecinających obszar wspomniany w różnych kierunkach. Optymistycznie możnaby zatem przyjąć rozpiętość użytecznej warstwy również na 40 km^2 powierzchni. Jeśli jednakże uwzględnimy wyłącznie teren zamknięty najbliższymi jarami, w którym zatem napewno ta warstwa występuje, otrzymamy minimalnie około 15 km^2 powierzchni nakrytej fosforytami, o miąższości średniej 0,25 *m* litego fosforytu. Uwzględniając jego średni ciężar gatunkowy (2,76) otrzymamy kubaturę surowca: $15 . 10^6 . 0,25 . 2,7 =$ około 10,000.000 ton surowca (gąbek) minimalnie. Ilość ta, niewątpliwie ukryta w samych tylko Niezwiskach, może i powinna zaspokoić potrzeby Państwa na długie lata! Gdyby to się nie stało — gdyby Państwo na swoje potrzeby miało nadal sprowadzać choćby jedną tonę surowca z zagranicy, uważałbym to za szczyt niedołęstwa i dalszy ciąg tej tragedji, której na imię zapoznawanie własnych skarbów!

Warunki eksploatacji i uwagi ogólne.

Spokojna, w części geologicznej podana, tektonika geologicznych utworów Podola ułatwia w znacznym stopniu eksploatację surowca, zaś liczne,

głęboko wcinające się w podłoże jary potoków pozwalają bez żadnych trudności na wydobywanie fosforytów drogą odkrywkową lub też górniczą. Poziom wody gruntowej leży tu poniżej cenomanu — sztolnie nie będą zawodniane a eksploatacja może rozpocząć się w niezliczonych punktach, bo w każdem miejscu, gdzie warstwa fosforonośna występuje na powierzchnię. Pod względem praktycznym mamy zresztą tutaj już pewne doświadczenie.

Miło mi przy tej sposobności zaznaczyć, iż na skutek zachęty z mej strony, mimo pesymistyczne dotychczasowe poglądy na „polską sprawę fosforytową", właściciciele fabryki superfosfatów w Wróbliku szlacheckim, pp. Józef i Karol Towarniccy „odważyli" się zaryzykować znaczną pracę i wielkie wkłady w celu ostatecznego jej wyświetlenia.

„Zaryzykować" dlatego, iż u nas w przemyśle niezawsze decydują liczby i zdanie fachowców, lecz często motywy zgoła odmienne, a te właśnie, jak dotąd, przemawiały zawsze przeciwko rozpoczynaniu robót w swojskich terenach fosforytowych. Wspomniani panowie rozpoczęli roboty przygotowawcze w Niezwiskach z iście amerykańskim rozmachem, a pokonując niezliczone trudności i przesądy, doprowadzili do tego, iż można już dzisiaj oglądać w tej miejscowości pięć wzorowo prowadzonych sztolni, słyszeć huk kilofów i eksplozje dynamitu, rozsadzającego skałę na pożytek Państwa. Dzisiejsza konjunktura na rynku przemysłowym jest tego rodzaju, iż nawet gdyby warstwa fosforonośna była o połowę cieńsza jeszczeby surowiec był tańszy trzykrotnie od sprowadzonego np. z Algieru. Niestrudzonej energji pp. Towarnickich należy zawdzięczać, iż fosforyty nasze stają się cenne jeszcze z innego powodu. Oto za ich injicjatywą podjęte próby, wykazały możliwość fabrykacji z surowca niezwiskiego (gąbek plus spoiwo) materjału podobnego do t. z. tomasyny, zawierającego około 14% kwasu fosforowego rozpuszczalnego w 2%-wym kwasie cytrynowym. W ten sposób zyskuje się podwójną ilość tonażu surowca, zdatnego do odbudowy przy tych samych kosztach produkcji zasadniczej.

Zużywanie surowca fosforowego z Niezwisk może zatem pójść w dwojakim kierunku. Dla celów fabrykacji superfosfatu należy wydobywać większy materjał (gąbki) zapomocą rozbijania skały oraz granulować odpadki, powstałe przy rozbijaniu, wraz ze spoiwem w celu szlamowania tychże (sposobem belgijskim) i rozdzielania. Dla celów fabrykacji sztucznej tomasyny, należy wybierać „en bloc" całą warstwę fosforytową (wraz ze spoiwem) i poddawać ją następnie zabiegom chemicznym, których tajemnica jest własnością firmy „Superfosfat". Sztuczna tomasyna ma wielkie szanse powodzenia z powodów ogólnie znanych. Próby jej działania są w pełnym toku.

Jeśli atoli ma być pokryte zapotrzebowanie fosforowe Państwa w zupełności, eksploatacja fosforytów niezwiskich musi rozpocząć się na szeroką skalę, tak, by przynajmniej w roku można było uzyskać 30—40 tysięcy wagonów surowca. Winne zatem być Niezwiska przebite od razu licznymi

sztolniami, co jak wykazałem powyżej, jest wskutek naturalnych warunków terenowych możliwe. Obszar ten jest oddalony od najbliższych stacji kolejowych (Horodenka) 24 *km.*, (Tłumacz) 23 *km.* Z temi miejscowościami są Niezwiska wprawdzie połączone dobrym wojewódzkim gościńcem, jednakże ani transport wąskotorowy ani tembardziej automobilowy nie będzie w stanie podołać intenzywności wywozowej, względnie jej zaspokoić. Koniecznem postulatem zatem rozwoju górniczego jest jak najszybsze zaprowadzenie koleji normalnotorowej do najbliższych stacji. Z tym postulatem łączy się inny — mianowicie rozszerzenie toru przemysłowego w Tłumaczu lub Horodence, w celu umożliwienia ładowania dziennego większej ilości wagonów. Zdaję sobie sprawę z kosztów zaprowadzenia koleji, chociażby tylko na przestrzeni 24-ro kilometrowej. Nie tu jednakże miejsce do oszczędzania. Gdy z jednej strony Państwo wydaje milijardy rocznie na zakup zagranicznych produktów fosforowych a nasza waluta coraz niżej schodzi, z drugiej zaś w Niezwiskach leżą olbrzymie skarby, dotąd zapoznane, sądzę, iż tylko fałszywa polityka oszczędzania mogłaby stanąć tu na przeszkodzie.

Z INSTYTUTU MINERALOGICZNEGO POLITECHNIKI LWOWSKIEJ.

ROMUALD DOBROWOLSKI.

SZCZEGÓŁOWE ANALIZY KILKU TYPOWYCH GATUNKÓW MAŁOPOLSKICH ROP NAFTOWYCH.

Wielkie państwa Zachodu przypisują posiadaniu źródeł rop naftowych coraz większą wagę. Zabiegi o posiadanie źródeł rop naftowych dotyczą głównie, że tak powiem „frakcyjnego“ składu rop i zwracają niedostateczną uwagę na ich skład chemiczny. Chodzi bowiem głównie o benzynę, naftę, oleje pędne i smary.

Zastosowaniu rop naftowych do celów właściwego przemysłu chemicznego przeszkadza, między innemi, niedostateczne poznanie ich składu chemicznego.

Dotyczy to także naszych rop małopolskich. Szczegółowych analiz rop małopolskich posiadamy w literaturze niewiele. Celem niniejszej pracy było częściowe uzupełnienie tej luki przez szczegółowe zbadanie kilku typowych gatunków rop małopolskich.

W pracy niniejszej cały nacisk położono na doświadczalną stronę badań; wiele uwagi zwrócono na określenia procentowej zawartości węglowodorów aromatycznych w ropach i ich frakcjach.

Do zbadania wzięto 3 typowe ropy małopolskie: skrajno - wschodnią ropę Bitkowską (lekką) (szyby T-wa Dąbrowa, poziom oligocen), środkowo-

wschodnią — Borysławską (z Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych w Drohobyczu) i środkowo-zachodnią — Krośnieńską (z Krościenka Niżnego, szybu Dunikowskiego, poziom eocen). Są to te same typowe ropy, których użyto w badaniach prof. Smoleńskiego nad pirogenacją ropy naftowej [1]).

CZĘŚĆ I.

Analizy rop całkowitych.

1. Własności fizyczne, rezultaty destylacji normalnej i zawartość niektórych składników podają kolejno tablice I, II, III.

Tablica I.

Ropa	Ciężar właściwy piknomet. $d^{15^0}/_{15^0}$	Stygność	Lepkość $^{20^0}/_{20^0}$	Lepkość $^{50^0}/_{20^0}$
Krośnieńska	0.8783	— 10° płyn	1.60	1.24
Borysławska	0.8642	+ 20°	—	1.40
Bitkowska	0.7955	— 10° płyn	1.07	—

Tablica II.

Ropa	1-sza kropla	Do 150° *C*		150—300° *C*		Pozostałość > 300° *C* i straty	
		% objęt.	% wag.	% objęt.	% wag.	% objęt.	% wag.
Krośnieńska	93° *C*	18.5	14.8	35.0	33.0	46.5	52.2
Borysławska	60° *C*	9.8	8.7	31.5	29.0	58.7	63.3
Bitkowska	80° *C*	26.0	23.7	56.0	55.0	18.0	21.3

Tablica III.

Ropa	Mechanicz. zanieczyszcz.	Woda	Asfalt twardy	Popiół	Parafina met. Holde
Krośnieńska	0.09%	0.04%	1.49%	0.01%	0.43%
Borysławska	0.36%	1.77%	0.72%	0.16%	{ 9.96% 9.53%
Bitkowska	0·0%	ślady	0.0%	0.005%	{ 2.45% 2.11%

2. Skład elementarny.

Przy określaniu składu elementarnego natrafiłem na wielkie trudności. Spalałem: 1) benzynę, oddestylowaną w kolbie Würtza pojemności 200 cm^3

[1]) Przemysł Chemiczny **5**, 202, (1921); **6**, 250, (1922).

z szybkością 2 kr na *sek.*; 2) pozostałość po oddestylowaniu benzyny; skład elementarny rop całkowitych znajdywałem z obliczenia. Spalanie benzyn wykonywałem, jak następuje: Do starowanej ampułki nabierałem wciągając benzynę 0.2—0.3 *gr*, zatapiałem ampułkę i znów ważyłem. Ampułkę, zanurzoną do mięszaniny chłodzącej (sól i lód) łączyłem kauczukiem z osuszkami, łamiąc naprzód koniec od strony rury i szybko wrzucając złamany koniec wewnątrz rury, wstawiałem uszczelniając korkiem drewnianym nadłamany koniec ampułki do rury. Drugi koniec ampułki łamałem w kauczuku. Następnie przepuszczałem powietrze wolno około 30 min., aż się lód stopił i woda ogrzała do temp. pokoju. Następnie usuwałem wodę i stopniowo ogrzewałem ampułkę przez asbestową papę do 150—170° *C*. Dopiero w końcu drugiej godziny spalania przepuszczałem tlen. Ścisłe przestrzeganie tych środków ostrożności było niezbędne, inaczej zachodziło niecałkowite spalanie w rurze, ewentualnie wybuchy. Rurę napełnioną spiralką miedzianą zredukowaną, tlenkiem miedzi i chromianem ołowiu ogrzewałem na całej rozciągłości. Koniec ampułki sięgał do spiralki miedzianej utlenionej. Pozostałość spalałem też w rurze z tlenkiem miedzi i chromianem ołowiu, mieszcząc odważkę pozostałości w łódeczce porcelanowej z pyłkiem tlenku miedzi. Z początku ogrzewałem tylko przednią część i środek rury, przepuszczając najpierw powietrze, w końcu tlen, stopniowo ogrzewając rurę od drugiego końca.

Wyniki spalań podaję w tablicy IV-tej.

Tablica IV.

		Krośnieńska		Borysławska		Bitkowska	
Benzyna	C%	85.79	85.57	85.53	85.98	84.64	84.61
	H%	14.24	14.21	14.39	14.33	15.13	14.96
Średnio	C%	85.68		85.76		84.63	
	H%	14.23		14.36		15.05	
	C/H	6.021		5.972		5.623	
Pozostałość	C%	86.48	86.36	85.59	85.44	85.59	85.34
	H%	12.29	12.27	12.95	13.04	13,87	13.80
Średnio	C%	86.42		85.52		85.47	
	H%	12.28		13.00		13.84	
	C/H	7.038		6.578		6.176	

Przez destylację w kolbie Würtza otrzymano:

		Krośnieńska	Borysławska	Bitkowska
Benzyny suchej		16.85% wag.	8.41%	21.25%
Wody		0.04%	1.77%	0.0%
Pozostałość > 150°		83.11	89.82	78.75%
Skład	C%	86.34	85.52	85.29
rop	H%	12.62	13.12	14.11
z obliczenia	Popiół %	0.01	0.16	0.005
na suchą	Inne składniki %	1.03	1.20	0.595
substancję	C/H	6.842	6.518	6.045

Spadaiący stosunek węgla do wodoru w różnych benzynach wskazuje, iż skład węglowodorów co do przynależności do grup chemicznych jest różny: mianowicie w krośnieńskiej benzynie mamy najwięcej węglowodorów bogatych w węgiel (aromatycznych, naftenowych i nienasyconych), w borysławskiej mniej, w bitkowskiej najmniej.

Skład „pozostałości" i rop całkowitych jeszcze wyraźniej potwierdza te wnioski.

Z porównania składu benzyn i pozostałości, a szczególniej ze stosunku $\frac{C}{H}$ widać też, że wyższe destylaty są znacznie zasobniejsze w węglowodory bogate w węgiel, aniżeli benzyny. Cała ilość „innych składników ($O + N + S + ...$) jest zawarta we frakcjach powyżej 150° C (Odchylenia sumy $C + H$ w benzynach od 100 należy przypisać lotności benzyn i powstałym stąd błędom eksperymentalnym). Najwięcej ich jest w ropie borysławskiej, potem w krośnieńskiej, najmniej w bitkowskiej.

Z najnowszych badań składu elementarnego rop małopolskich, należy zwrócić uwagę na badania Dra Skowrońskiego[1]), który spalał ropę Tustanowicką i z niej wydzielone: asfalt twardy i miękki. Stosunek węgla do wodoru dla ropy Tustanowickiej wypada 6.009, dla asfaltu twardego 7.06, dla miękkiego 6.98. Mimo tego, iż ta ropa zawiera aż 1.59% asfaltu twardego, jednak całkowita ma stosunek węgla do wodoru niższy, niż Bitkowska. Stąd należy przypuszczać, iż ropa Tustanowicka jest mniej zasobna w węglowodory aromatyczne niż Bitkowska.

[1]) Metan **2**, 61 (1918).

Powyższe przypuszczenia co do składu chemicznego rop całkowitych potwierdzają się przy badaniu działania kwasu siarkowego na owe ropy naftowe.

3. Ilość związków, pochłoniętych przez działanie stężonego kwasu siarkowego na ropy całkowite.

Doświadczenia były przeprowadzone w aparacie, wskazanym na rys. 1, załączonym przy końcu części II niniejszego artykułu. Aparat składał się z biurety o 30 cm^3, odwróconej z przylutowaną u góry kulką zawartości 20 cm^3, zamykaną korkiem doszlifowanym. U dołu biurety przylutowany jest lejek rozdzielczy o pojemności 100 cm^3 z kranem. Do lejka rozdzielczego wlewano 25 cm^3 badanej ropy i 25 cm^3 siarkowego kwasu technicznego (92% H_2SO_4) i wstrząsano 10 *min*. Następnie stawiano aparat do góry lejkiem na korek i pozostawiano do odstania się w ciągu 24 godzin. Ropa Bitkowska i Krośnieńska odstawały się w zwykłej temp., ropa Borysławska była odmierzaną i odstawała się w temp. około 30° *C*. Po odstaniu się odczytywano pozostałą niepochłoniętą ilość „oczyszczonej" ropy i, mnożąc przez 4, otrzymywano procent objętościowy „oczyszczonej" ropy; resztę — stanowił % pochłonięcia kwasem siarkowym zwykłym, a więc głównie, według wszelkiego prawdopodobieństwa: t. zw. asfalty, żywice i węglowodory nienasycone. Krótkotrwałe i na zimno działanie kwasu siarkowego o 92% H_2SO_4 przypuszczalnie nie powinno było dawać pochłonięcia większej ilości węglowodorów aromatycznych. Bitkowska ropa odstawała się bardzo łatwo i szybko, Krośnieńska wolniej, Borysławska jeszcze dłużej. Otrzymane wyniki przytaczam w tablicy V.

Tablica V.

Ropa	% Pochłonięcia		$d^{15}/_{15}$ Ciężar właściwy		Refrakcja n_D^{20}	Punkt krzep.		Zabarwienie po pochł.
	objętośc.	wagow.	do pochł.	po pochł.	po pochł.	do pochł.	po pochł.	
Krośnieńska	22.0	23.6	0.8783	0.8603	1.4758	−10° pł.	—	wiśniowo-czerw. z zielon. załam.
Borysławska	17.7	19.8	0.8642	0.8424	—	+20° *C*	+17.5° *C*	ceglasto-czerw. z zielon. załam.
Bitkowska	6.4	7.0	0.7955	0.7902	1.4413	−10° pł.	—	jasno-żółte z niebieskaw. załam.

4. Ilość związków pochłoniętych przez działanie kwasu siarkowego dymiącego na ropy całkowite.

Działanie kwasu siarkowego dymiącego o 2.5% SO_3 określałem przez wstrząsanie w tym samym aparacie 25 cm^3 siarkowego kwasu dymiącego i 25 cm^3 ropy w ciągu 1 godziny, jak podaje sposób Krämer'a i Böttcher'a. Natychmiast po zmięszaniu kwasu i ropy następywała reakcja, o czem świadczyło rozgrzewanie się cieczy i wydzielanie się SO_2. By zapobiedz zbyt gwałtownemu przebiegowi reakcji, chłodziłem lejek wodą. Sulfonowanie kończyło się szybko i już po 20 minutach objętość niepochłoniętej cieczy nie zmieniała się, a temperatura cieczy szybko spadała. Borysławska ropa, jak i poprzednio, odstawała się na ciepło. Z ilości związków, pochłoniętych kwasem dymiącym obliczałem prawdopodobną ilość węglowodorów aromatycznych, potrącając ilość związków pochłoniętych kwasem stężonym.

Tablica VI.

Ropa	% Pochłonięcia		% „węglowodorów aromatycznych"		Własność po pochłonięciu kw. dymiącym			
	objętośc.	wagow.	objętośc.	wagow.	Ciężar właściwy	Refrakcja	Punkt krzepn.	Zabarwienie
Krośnieńska	46.4	49.1	24.4	25.5	0.8336	1.4558	—	brunatno-czerwon.
Borysławska	43.6	45.5	25.9	25.7	0.8297	—	+ 25.7	zielony płyn biały osad
Bitkowska	19.8	22.2	13.4	15.2	0.7723	1.4298	—	prawie bezbarwna

Porównywując tabl. V-tą i VI-tą, widzimy znaczny spadek współczynników załamania światła i ciężarów gatunkowych, co przemawia za tem, iż pochłonięte zostały związki aromatyczne, mające wyższe ciężary gat. i współczyn. załamania światła, niż pozostałe węglowodory naftenowe i parafinowe.

Ropa Borysławska, oczyszczona kwasem dymiącym, dała biały osad, zajmujący około $^1/_3$ ogólnej objętości cieczy. Rozumiejąc, że jest to parafina, określiłem zawartość takowej w ropach oczyszczonych kwasem dymiącym metodą Holde'go bez destylacji. Otrzymane wyniki podaję w zestawieniu z cyframi otrzymanymi metodą Holde'go we frakcjach rop powyżej 300° (p. tab. VII, str. 74).

Znalezione cyfry parafiny po oczyszczeniu kwasem dymiącym są nieco za wysokie, gdyż nie uwzględniłem straty przy neutralizowaniu ługiem. Sprawdzenie zawartości parafiny w innej próbce ropy Borysławskiej o ciężarze gat. 0.853 punkt. krzep. + 20° C, oczyszczonej kwasem dymiącym z uwzględnieniem strat na ług wykazało 14.9% parafiny o stygności 48.5° C. Przy destylacji parafiny zachodzą, jak należy przypuszczać, dwa procesy: tworzenie się parafiny, jak w ropie Krośnieńskiej, i rozkład parafiny, jak w ropie Bory-

Tablica VII.

Ropa	Zawartoć parafiny met. Holde'go		Zawartość parafiny po uprzednim oczyszczeniu kwasem dymiącym	
	na olej powyżej 300° C	na ropę całkowitą	na ropę oczyszczoną	na ropę całkowitą
Krośnieńska	1.1%	0.43%	0.0%	0.0%
Borysławska	18.1% 17.3%	9.96% 9.53% } 9.75%	29.18% 29.02% } 29.10%	15.9%
Bitkowska	15.61% 13.43%	2.45% 2.11% } 2.28%	9.08% 9.23% } 9.15%	7.1%

sławskiej i Bitkowskiej. Zawartość parafiny i jej rozkład przy destylacji dokładnie zbadali Burstin i Jakubowicz*) wykazując, iż parafina jest niezwykle czułą na wpływ wysokiej temperatury, szczególnie gdy jednocześnie jest wystawioną na działanie powietrza (tlenu). Rzeczywistą zawartość parafiny w ropie borysławskiej określili oni na 13.8.

Według znalezionych we wskazany sposób danych o zawartości: 1) asfaltów, żywic i węglowodorów nienasyconych, 2) zawartości węglowodorów aromatycznych i 3) parafiny, ułożyłem wykres pierwszy, wykazujący przypuszczalny skład 3-ch gatunków rop małopolskich. Z tego wykresu widzimy, iż badane ropy są technicznie zasadniczo różne: mianowicie ropy Borysławska i Bitkowska są „parafinowe“, Krośnieńska „bezparafinowa“. Zawartość parafiny w ropie Bitkowskiej jest znacznie mniejsza niż w ropie Borysławskiej. Ropy Borysławska i Krośnieńska zawierają prawie jednakowe ilości t. zw. węglowodorów aromatycznych (Borysławska około 25%, Krośnieńska ok. 26%) zaś ropa Bitkowska zawiera owych związków znacznie mniej (około 15%). Tak samo jest z zawartością związków pochłoniętych kwasem siarkowym zwykłym. Znaczne różnice w badanych ropach są pod względem zawartości związków niepochłoniętych kwasem siarkowym, do których należą nafteny i ciekłe parafiny. Rozpatrując dane tego wykresu należy pamiętać, iż pod względem składu frakcyjnego badane ropy sa bardzo różne, to też porównanie składu chemicznego odpowiednich frakcyj wyraźniej uwydatni skład chemiczny rop całkowitych.

*) Metan 3, 36 (1919).

(Dokończenie nastąpi).

POLSKA BIBLJOGRAFJA CHEMICZNA.

B. CZASOPISMA.

W „Polskiej Bibljografji Chemicznej" uwzględniamy dotychczas następujące pisma perjodyczne, których skróty bibljograficzne zaznaczono drukiem pochylonym:

Biologja lekarska — *Biol. lek.* — mies., Warszawa, Daniłowiczowska 16.
Czasopismo techniczne — *Czasop. techn.* — dwtyg., Lwów, Zimorowicza 29.
Drogerzysta — *Drogerzysta* — tyg., Poznań, Wielka 10.
Gazeta cukrownicza — *Gazeta cukr.* — tyg., Warszawa, Mazowiecka 13 m. 7.
Gazeta mleczarska — *Gazeta mlecz.* — tyg., Poznań, Mickiewicza 36.
Kronika farmaceutyczna — *Kronika farm.* — mies., Kraków, Mikołajska 2 II p.
Kupiec — *Kupiec* — tyg., Poznań, Wielka 10.
Mechanik — *Mechanik* — dwtyg., Warszawa, Marszałkowska 46.
Nafta — *Nafta* — mies., Lwów, Leona Sapiehy 3.
Polska gazeta lekarska — *P. gazeta lek.* — tyg., Lwów, Piekarska 52.
Przegląd elektrotechniczny — *Przegl. elektrotechn.* — dwtyg., Warszawa, Czackiego 5
Przegląd górniczo-hutniczy — *Przegl. górn. hut.* — mies., Dąbrowa Górnicza.
Przegląd przemysłowo handlowy — *Przegl. przem. handl.* — dwtyg., Warszawa, Koszykowa 7.
Przegląd techniczno-przemysłowy — *Przegl. techn. przem.* — dwtyg., Kraków, Grodzka 13.
Przegląd techniczny — *Przegl. techn.* — tyg., Warszawa, Czackiego 3.
Przegląd radjotechniczny — *Przegl. radiotechn.* — tyg., Warszawa, Czackiego 3.
Przemysł chemiczny — *Przem. chem.* — mies., Lwów, Sapiehy 3.
Przemysł i handel chemiczny oraz farmaceutyczny — *Przem. i hand. chem. farm.* — mies., Warszawa, Prosta 54.
Przemysł piwowarski — *Przem. piwow.* — mies., Warszawa, Żelazna 59.
Przyroda i technika — *Przyr. i techn.* — mies., Lwów, Nabielaka 22.
Roczniki nauk rolniczych — *Roczn. nauk roln.* — mies., Poznań - Sołacz, Mazowiecka 26.
Rolnik — *Rolnik* — tyg., Lwów, Kopernika 20.
Technika gorzelnicza — *Techn. gorzeln.* — mies., Warszawa, Królewska 8.
Wiadomości farmaceutyczne — *Wiad. farm.* — tyg., Warszawa, Długa 16.
Wiadomosci stałej delegacji polskich zrzeszeń technicznych — *Wiad. stał. deleg.* — dwtyg. Warszawa, Czackiego 5.

1. Aparatura

Dominikiewicz M. — Uriko-titrometer, nowy przyrząd do szybkiego oznaczania kwasu moczowego w moczu. — *Wiad. Farm.* **50,** 11—13.

3. Atomistyka i promieniotwórczość

Fuchs Zygmunt inż. dr. — Budowa materji w świetle badań nowoczesnych. — *Przyr. i techn.* **1,** 73—85.

4. *Elektrochemja*

Sokolcow D. inż. prof. — Zastosowanie energji elektrycznej dla celów przemysłu chemicznego. — *Przem. i hand. chem. farm.* **1,** 2—3, **1,** 3, **2,** 2—3.

7. *Chemja analityczna*

Wdowiszewski Henryk — Sposoby analizowania stali narzędziowej oraz materjałów używanych do jej wytwarzania, ze szczególnem uwzględnieniem wolframu, wanadu i molibdenu (c. d.) — *Przegl. górn. hutn.* **15,** 113—115, (początek w N-rach 9—11 z r. 1922).

9. *Metalurgja i metalografja*

Buzek Jerzy — Bezpośrednie wytapianie żelaza kutego z rudy sposobem Basseta — *Przegl. górn. hut.* **15,** 17—19.

10. *Chemia organiczna*

A. L. — Syntetyczny sposób otrzymywania kwasu octowego. — *Przem. i hand. chem.* oraz *farm.* **2,** 1—2.

11. *Biochemja*

— O konieczności stosowania djety i pewnych zabiegów przeciw-hemoklazycznych i zapobiegawczych zakwaszaniu w okresie leczenia przetworami arsenowymi, szczególnie przy niedomogach wątrobnych. — *Biol. lek.* **1,** 162—173.

— O stosowaniu atropiny i chinidyny w wypadkach arytmji. — *Biol. lek.* **1,** 100—109.

— Stosowanie barwików anilinowych, w szczególności fioletu goryczki, przy porażeniach bakterjalnych jam surowicznych. — *Biol. lek.* **1,** 112—115.

— Zastosowanie kwasu osmowego w celu przyspieszenia odkładania się wapnia u osób starszych. — *Biol. lek.* **1,** 111.

Allerhand H. dr. — Lwów — O leczeniu białkami w stomatologji. — *P. Gazeta lek.* **1,** 10—11 (1923).

Grodecki Fr. dr. — Kwiat jarzębiny, jako środek leczniczy. — *Wiad. farm.* **50,** 13.

Koskowski W. dr. med. — O t. zw. awitaminozach. — *Wiad. farm.* **50,** 5—9.

Landsberg Marceli — O wpływie adrenaliny, podawanej przez usta, na zawartość cukru we krwi człowieka. — *P. Gazeta lek.* **2,** 68—72.

Lubieniecki H. prof. — Poznań — Leczenie w krwawieniach wewnętrznych za pomocą środków naczyniowych i odciągających. — *P. Gazeta lek.* **1,** 3—5, 22—25, 39—40, (1923).

Pierret R. — Wysokie dawki metyloarsynianu sodowego w lecznictwie współczesnem. — *Biol. lek.* **1,** 57—88.

Touzet, lekarz major — Novarsenobenzol w lecznictwie czerwonki pełzakowej. — *Biol. lek.* **1,** 48—52.

Wiczyński Tadeusz doc. dr. — Lwów — O stosowaniu koloido- i proteinoterapji przy zakażeniu połogowem. — *P. Gazeta lek.* **1,** 25—27 (1923).

12. Materjały spożywcze

— Stały miernik wartości mleka. — *Gazeta mlecz.* **4,** 17—18.
Mączka M. — Masło. — *Gazeta mlecz.* **4,** 1—2, 5—7, 9—11.
Swinarski J. — Kwasowość mleka. — *Gazeta mlecz.* **4,** 13—14.

15. Gleba i nawozy sztuczne

— Próchnica jako pokarm azotowy. — *Rolnik,* **55,** 79.
Golonka Zygmunt inż. — Sposób użycia i działanie sztucznych nawozów azotowych. — *Rolnik,* **55,** 60—63 (1923).
Lewicki Z. inż. — Wykorzystanie azotu atmosferycznego w rolnictwie. — *Rolnik,* **55,** 63—64 (1923).
Lityński Marjan inż. — Doświadczalnictwo na terenie Wschodniej Małopolski. — *Rolnik,* **55,** 77—79.
Turnau Jerzy — Krzemionka zamiast kwasu fosforowego. — *Rolnik,* **55,** 3—4 (1923).

17. Chemja farmaceutyczna

Koskowski Br. — O przyrządzaniu przetworów organoterapeutycznych. — *Wiad. farm.* **50,** 5—8.

18. Kwasy, alkalja, sole i różne chemikalja

K. M. dr. — Niemiecki przemysł azotowy. — *Rolnik,* **55,** 18—19 (1923).
L. Z. — O wiązaniu azotu w przemyśle. — *Rolnik,* **55,** 58—60 (1923).

21. Paliwo, gaz świetlny, smoła i koks

Kuczewski Władysław — Postępy w koksownictwie, wpływ właściwości koksu na bieg wielkiego pieca oraz sposoby udoskonalenia tego biegu. — *Przegl. gór. hut.* **15,** 105—110.

22. Ropa naftowa, gaz ziemny, wosk ziemny, asfalt; wytwory suchej destylacji drewna

Koss Adam Stanisław prof. inż. — Sucha destylacja drzewa. — *Mechanik* **5,** 17—20 (1923) 31—34.

23. Celuloza i papier

Stanisławski L. inż. — Produkcja masy drzewnej i celulozy. — *Mechanik* **5,** 20—22 (1923).

31. Organizacja, statystyka, polityka przemysłowa i hygjena

— Produkcja ropy w Polsce (statystyka) — *Nafta* **1,** 49—59 (1922).
— Wydobycie węgla w Polsce w sierpniu 1922 r. (w tonach) i obrót koksu. (Statystyka) Górny Śląsk. — *Przegl. górn. hut.* **15,** 27—35.
— Wydobycie węgla w Polsce we wrześniu r. 1922-go (w tonach) Śląsk Górny (statystyka) — *Przegl. górn. hut.* **15,** 116—124.
— Spożycie węgla polskiego w miesiącu wrześniu 1922 r. (statystyka). — *Przegl. górn. hut.* **15,** 48—52.

— Spożycie węgla polskiego w miesiącu październiku 1922 r. (statystyka). — *Przegl. górn. hut.* **15,** 139—143.

— Wykaz ilości węgla, wysłanego kolejami żelaznemi z kopalń w zagłębiu Dąbrowskiem w półroczu letniem 1922 r. (statystyka). — *Przegl. górn. hut.* **15,** 53—55.

— Wykaz ilości węgla wysłanego kolejami żelaznemi w półroczu II-giem r. 1922-go — *Przegl. górn. hut.* **15,** 162—164.

R. P. — Przemysł węglowy w Polsce w październiku 1922 r. (statystyka) — *Przegl. górn. hut.* **15,** 36—47.

R. P. — Przemysł węglowy w Polsce w listopadzie r. 1922-go (statystyka). — *Przegl. górn. hut.* **15,** 125—136.

Blitek Jan — Rola węgla w życiu społecznem. — *Przegl. górn. hut.* **15,** 94—105.

Kwiatkowski Eugeniusz inż. — Podstawowy czynnik samodzielności przemysłu chemicznego w Polsce (ciąg dalszy) — *Drogierzysta,* **5,** 24—26 (1923) 66, (początek w Nrze 52 z r. 1922, rocznik **4**).

— Sprawozdanie z działalności za rok 1922-gi Koła w Dąbrowie Górniczej Stowarzyszenia polskich inżynierów górniczych i hutniczych. — *Przegl górn. hut.* **15,** 165—167.

32. Personalja

— Pamięci Bronisława Znatowicza. — *Przyr.* i *tech.* **1,** 4—11.

33. Historja chemji

— Pięćdziesiąty rok istnienia „Wiadomości Farmaceutycznych". — *Wiad. farm.* **50,** 5—9.

Wilanowski M. R. — Zarys dziejów aptek w Piotrkowie Trybunalskim. — *Wiad. farm.* **50,** 6—9 (1923).

34. Nauki pomocnicze; podręczniki elementarne

— Słownictwo lamp katodowych. — *Przegl. radjotechn.* **1,** 7—

Siemiradzki Józef, prof. dr. — Zalane skarby. Karta z dziejów górnictwa polskiego. — *Przyr.* i *techn.* **1,** 159—169.

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH*).

Miejski Urząd Targu Poznańskiego w Poznaniu, plac Sapieżyński Nr. 10 podaje następujący komunikat: Traktat handlowy, istniejący między Polską a Francją, wymaga współdziałania inicjatywy osobistej jednostek, jeżeli ma być wydatnie z obopólną korzyścią realizowany. Istnieją już w niektórych dziedzinach żywe i silne stosunki między światem handlowym Francji i Polski. Tem niemniej jednak nietylko mogą ale powinny one uledz znaczniejszemu spotęgowaniu. Nawiązanie stosunków między

*) Komunikaty oznaczone gwiazdką, zaczerpnięte są z materjałów Zawodowego Związku Wielkiego Przemysłu Chemicznego P. P. w Warszawie ul. Daniłowiczowska 8.

poszczególnymi przedsiębiorcami francuskimi a polskimi utrudnia im dziś często wzajemne niedostateczne jeszcze poznanie się. W wielkiej części jest ono wynikiem niepomiernego wzrostu kosztów wszelkich, co często wprost uniemożliwia podjęcie koniecznych w takim wypadku podróży, wszczęcia odpowiedniej reklamy i t. p. Doskonałym środkiem, umożliwiającym mimo to wzajemne zbliżenie się, przedstawiają Targi, urządzane perjodycznie, które skupiają cały przemysł jako wystawców i ściągają licznych przedstawicieli najróżniejszych branż zagranicznych jako gości. — III. Targ Poznański, odbywający się w czasie od 29 kwietnia do 5 maja 1923 r., będzie polskim targiem krajowym i polskim targiem eksportowym. Wezmą w nim udział przedstawiciele przemysłu i hurtu całej Polski; przybędą na niego liczni interesenci zagraniczni. Na III. Targu Poznańskim będą z Francji obecni jako goście miasta Poznania merowie tamtejsi a — sądząc z zainteresowania, jakie Targ budzi w francuskim świecie handlowym — spodziewać się należy, że także kupiec francuski zjedzie na tegoroczny Targ Poznański. — Miejski Urząd Targu Poznańskiego, chcąc zainteresowanie to poprzeć i wykorzystać a ułatwić zainteresowanym sprawę, przystępuje za bezinteresownem pośrednictwem p. Allarda, założyciela i współwłaściciela polsko-francuskiej firmy „Allard et Cie" w Poznaniu, do stworzenia 2-ch reprezentacji III. Targu Poznańskiego. Jedna powstanie w Paryżu na Francję, druga w Algierze na Afrykę Północną. Stworzenie reprezentacji tych przyniesie korzyści III. Targowi Poznańskiemu i przyczyni się wydatnie do wzmocnienia względnie nawiązania dalszego polsko-francuskich stosunków gospodarczych.

---

* W dniu 26 lutego odbyło się zwyczajne Walne Zebranie członków Związku W. Przem. Ch. P. P. z udziałem 27 osób i reprezentujących 23 firmy związkowe. Szczegółowy protokół Walnego Zebrania będzie niebawem rozesłany. W sprawie budżetu i składek na r. 1923 Walne Zebranie powzięło następujące jednomyślne uchwały: *a)* budżet Związku na rok 1923 oznacza się na 14.000 złp., równych frankom szwajcarskim. *b)* Sumę powyższą rozkłada się na członków Związku, w stosunku do ich obrotu w r. 1922. *c)* Minimalna składka do Związku w 1923 r. musi wynosić 60 złp., równych frankom szwajcarskim. *d)* Maksymalna składka firmy, należącej do Związku, może wynosić nie więcej jak 15% ogólnej sumy składek w danym roku. *e)* Składkę do Związku za r. 1923 można uiścić jednorazowo, w okresie od 1 do 15 marca r. b., lub w trzech równych ratach w następujących terminach: 1/3 część składki w okresie od 1 do 15 marca, 1/3 część składki w okresie od 15 do 30 czerwca, 1/3 część składki w okresie od 15 do 31 października. *f)* Wpłaty uskutecznia się w markach polskich, według kursu franka szwajcarskiego, oznaczonego przez Zarząd Związku w dniach 1 marca, 15 czerwca i 15 października, przyczem kurs ten obowiązuje w ciągu 2 tygodni. Gdyby wpłacenie składki opóźniło się ponad oznaczony termin 2-tygodniowy, to wpłaty przyjmowane będą według każdorazowego kursu giełdowego franka szwajcarskiego, z dnia w którym wpłata została dokonaną, lecz w każdym razie nie niższym niż kurs wyznaczony przez Zarząd dla danego okresu dwutygodniowego.

---

* Na posiedzeniu Zarządu Związku W. Przem. Ch. P. P. w dn. 19 lutego, przyjęto jednomyślnie na członka Związku firmę „Polonit" Sp. akc. wytwarzającą produkty gumowe. Adres Zarządu: Warszawa, ul. Fredry 10.

* W dniach 8, 9 i 10 lutego r. b. odbył się w Katowicach, w czasie wystawy (28/I do 12/II) zjazd przemysłowców, organizowany przez polskie i górnośląskie sfery

przemysłowe. Związek W. P. C. P. P. był reprezentowany oficjalnie przez pp. Płużańskiego, Sommera i Tupalskiego. W dn. 8/II odbyły się posiedzenia sekcyjne poszczególnych związków, biorących udział w Zjeździe, zaś w dn. 9 i 10 lutego w sali ratuszowej miały miejsce plenarne posiedzenia wszystkich delegatów. Na posiedzeniach tych wygłoszono szereg źródłowych referatów, obrazujących stan poszczególnych gałęzi przemysłu na G. Śląsku i w innych dzielnicach Rzplitej Polskiej, zawierających w konkluzji szereg dezyderatów w stosunku do Rządu, które po opracowaniu przez specjalnie wyłonioną Komisję z 10 osób (po 2-ch delegatów od poszczególnych Związków; z ramienia naszego Związku brali udział pp. Płużański i Sommer) zostały przyjęte jednogłośnie. Wnioski powyższe dotyczyły następujących spraw: *a)* Wprowadzenie racjonalnego prawodawstwa państwowego. *b)* Poszanowanie wolnego handlu i własności prywatnej. *c)* Stabilizacja waluty i równomierne opodatkowanie. *d)* Uporządkowanie sprawy celnej. *e)* Swoboda pracy (46 godz. tyg. pracy) i zniesienie nadmiernej ilości świąt. *f)* Kredyty rządowe dla przemysłu. *g)* Podniesienie poziomu wykształcenia zawodowego przez popieranie specjalnych szkół technicznych i organizację politechniki na G. Śląsku. *h)* Współdziałanie w kierunku rozwoju fizycznego i duchowego robotnika. *i)* Uporządkowanie i rozbudowa kolejnictwa.

W dn. 9 lutego odbyła się w hotelu Savoy wspólna wieczerza składkowa, zaś w dn. 10 lutego Berg und Hüttenmännischer Verein podejmował u siebie delegatów, przybyłych z innych dzielnic Polski.

W czasie parodniowego pobytu w Katowicach uczestnicy Zjazdu zwiedzili w godz. rannych cały szereg zakładów przemysłowych górnośląskich. Celem przedstawienia Rządowi przyjętych na Zjeździe uchwał przybyła do Warszawy delegacja przemysłowców była wysłuchana na specjalnej audjencji u p. prezesa Rady ministrów, oraz odbyła szereg konferencji w Min. Przemysłu i Handlu.

Wydział Konsularny Legacji Łotewskiej zawiadamia, że od 22. lipca do 5. sierpnia 1923 r. odbędzie się w Rydze III Międzynarodowa Wystawa rolniczo-przemysłowa połączona z targiem wzorów.

---

* W dn. 1 lutego odbyła się w Dep. Przem. Min. Przemysłu i Handlu konferencja, mająca na celu wyjaśnienie stosunku przemysłowców do zatwierdzonego w połowie roku ub. podatku komunalnego od węgla. Wszyscy obecni wyrazili opinję, że obciążenie przemysłu podatkiem od węgla jest z punktu widzenia gospodarczego nieracjonalne i niesprawiedliwe. Również w dn. 5 lutego w Min. Spraw Wewnętrznych u p. dyrektora Dep. Samorządu odbyła się konferencja w tej sprawie. W rezultacie konferencji można się spodziewać pewnej zniżki podatku od węgla, a z chwilą wprowadzenia podatku od obrotu, zupełnego zniesienia.

* Rozporządzenie Ministrów Skarbu oraz Przemysłu i Handlu z dn. 25/I—23 r. (Dz. U. N. 13 z dn. 9/II—23) w przedmiocie zmiany w wysokości mnożników celnych normalnego i zniżonego oznacza mnożnik zwykły na 3.000 (zamiast poprzedniego 1.500), a mnożnik zniżony na 2.000 (zamiast 1.000).

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“** (dawniej **„Metan“**) **Lwów.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.